

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Off nlegungsschrift**
①⑪ **DE 4021046 A1**

②① Aktenzeichen: P 40 21 046.4
②② Anmeldetag: 29. 6. 90
④③ Offenlegungstag: 7. 3. 91

⑤① Int. Cl. 5:
G21F 9/12
B 01 J 45/00
A 23 C 21/00
// B01D 15/04,
C02F 1/42,
B01D 61/14

DE 4021046 A1

③⑩ Innere Priorität: ③② ③③ ③①
02.09.89 DE 39 29 392.0

⑦① Anmelder:
Noell GmbH, 8700 Würzburg, DE

⑦② Erfinder:
Giese, Werner, Prof. Dr., 3000 Hannover, DE;
Diepenbrock, Frank-Ulrich, Dipl.-Ing., 4450 Ling n,
DE; Cernicky, Bohuslav, Dipl.-Ing., 3008 Garbsen, DE

⑤④ Verfahren und Anlage zur Entfernung von radioaktivem Caesium aus Suspensionen, Lösungen und ähnlichen Flüssigkeiten

Zur Dekontaminierung von radioaktives Caesium enthaltenden Stoffen wie z. B. Molkepulver, wird eine Lösung hergestellt, in einem Filter die für einen Ionenaustausch ungeeigneten Teile der Lösung wie z. B. Eiweiß abgetrennt und aus dem Permeat das Caesium durch Ionenaustausch entfernt. Das Permeat wird dem Retentat wieder zugefügt, bis die Radioaktivität der behandelten Lösung ausreichend niedrig ist.

Erfindungsgemäß werden als Ionenaustauschermaterial Ammonium-Kupfer-Hexacyanoferrat und sich hieraus bildende andere Komplexe verwendet, die auf kleinen, hochporösen Kugeln aus Kunststoff angelagert sind. Bevorzugte Verfahrensbedingungen sind im Ionenaustauscher eine Reaktionszeit von 10 bis 12 Minuten, eine Temperatur von etwa 60° C und ein pH-Wert von etwa 5.

Die Anlage für das Verfahren ist so ausgelegt, daß trotz chargenweiser Behandlung in einzelnen Schritten Filtration, Ionenaustausch und die Abgabe des dekontaminierten Produkts im wesentlichen kontinuierlich erfolgen können und kann so ausgebildet sein, daß eine hohe Beladung des Ionenaustauschers bei sehr geringer Aktivität des behandelten Produkts erreicht wird.

DE 4021046 A1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Anlage zur Entfernung von radioaktivem Caesium aus Suspensionen, Lösungen und ähnlichen Flüssigkeiten, insbesondere aus organischen Stoffen, die als Lebensmittel oder Futtermittel vorliegen und nach einer Reduzierung der Radioaktivität unter einen zulässigen Wert noch einer Verwertung zugeführt werden können.

Nach einem älteren Vorschlag, dem sogenannten Roiner-Verfahren (vergl. Süddeutsche Zeitung Nr. 41, S. 11 vom 19.02.1987) wird radioaktives Caesium enthaltendes Molkepulver aufgelöst, durch Ultrafiltration in ein eiweißhaltiges Retentat und eine Lactose-Salz-Lösung als Permeat getrennt und dieses Permeat einem mehrstufigen Ionenaustausch zugeführt, in dessen letzter Stufe das Caesium an einem Ionenaustauschermaterial angereichert wird. Als ein für den Ionenaustausch vorgesehenes, für Caesium selektives Material wurde Ammoniummolybdatophosphat vorgeschlagen. Alternativ wurde angeregt, Ammonium-Eisen-Hexacyanoferrat auf einem Träger zu verwenden. Dieses AEHCF ist als "Giese-Salz" bekannt geworden, gehört zu den kolloidal löslichen Berliner-Blau-Verbindungen oder Eisen (III) hexacyanoferraten (II) und ist beispielsweise in DE-OS 36 30 492 mit seinen caesiumbindenden Eigenschaften beschrieben. Das eiweißhaltige Retentat aus der Ultrafiltration und das von Caesium weitgehend befreite Permeat werden nach einem älteren Vorschlag in einen der Ultrafiltration vorgeschalteten Batchbehälter solange zurückgeführt, bis in diesem die Radioaktivität unter einen zulässigen Wert abgesunken ist.

Bei Versuchen in einer Pilotanlage, deren Größe einer für praktischen Einsatz geeigneten Anlage entsprach, zeigte es sich, daß zur Abtrennung des Caesium aus dem Permeat bei Verwendung von Ammonium-Eisen-Hexacyanoferrat, das in mehreren Beschichtungen auf Kunststoffgranulatkörner aufgebracht war, ein einstufiger Ionenaustausch ausreicht. Es wurde aber festgestellt, daß dieses selektive Ionenaustauschermaterial unter den vorliegenden Verhältnissen nicht ausreichend beständig ist. So konnte nicht ausgeschlossen werden, daß Hexacyanoferrat-Anionen aus der Ionenaustauschersäule freigesetzt wurden, in den Batchtank gelangten und hier Eisen (III) hexacyanoferrat (II) bildeten, das in dem Produkt verblieb oder als Ablagerungen an Apparatwandungen auftrat. Geringe Anteile des AEHCF wurden kolloidal in dem Permeat gelöst, aus dem sie nicht mehr zu entfernen sind. Ferner stellte sich eine allmähliche Veränderung des pH-Wertes ein, die das Verfahren nachteilig beeinflusste. Ein durch Beschichtungen eines Kunststoffgranulats mit Ammonium-Eisen-Hexacyanoferrat hergestellter Ionenaustauscher ist in der nicht vorveröffentlichten DE-OS 38 29 654 beschrieben.

Aus DE-PS 37 04 046 ist ein weiterer Vorschlag bekannt, radioaktives Caesium mittels in Wasser unlöslichem Eisen (III) hexacyanoferrat (II) als Ionenaustauscher aus Lebens- und Futtermitteln wie z.B. im Verhältnis 1 : 10 in Wasser aufgelöstem Molkepulver zu entfernen. Nach Abtrennen von Feststoffanteilen durch Zentrifugieren oder Filtern und Einstellen eines pH-Wertes kleiner als 8 wird die Caesium enthaltende Flüssigkeit mit dem Ionenaustauscher in Verbindung gebracht. Dies kann durch Einrühren des Ionenaustauschers in einen Behälter mit anschließendem Abfiltrieren oder im Durchlauf der Flüssigkeit durch eine mit feinkörnigem Ionenaustauscher gefüllten Patrone erfolgen. Ange-

sichts der vorstehend angegebenen Versuche mit einer Pilotanlage bestehen auch gegen dieses Verfahren gewisse Bedenken, z.B. bezüglich des Entweichens von Hexacyanoferrat-Anionen in das Produkt. Nachteilig ist auch, daß der zugemischte Ionenaustauscher in einem weiteren Verfahrensschritt wieder abgetrennt werden muß und daß bei Verwendung einer durchströmten, durch feine Siebe begrenzten Patrone eine feinkörnige Füllung einen großen, die Leistung einschränkenden Durchflußwiderstand aufweist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die vorstehend beschriebenen Verfahren weiter zu verbessern, so daß bei der Entfernung von radioaktivem Caesium aus Suspensionen, Lösungen und sonstigen Flüssigkeiten eine Beeinflussung des Produkts durch das Ionenaustauschermaterial vermieden und das Verfahren weiter optimiert wird, sowie eine Anlage vorzusehen, in der das Verfahren in vorteilhafter Weise gegebenenfalls auch bei unterschiedlicher Zusammensetzung des Produktes durchgeführt werden kann.

Zur Lösung dieser Aufgabe sieht die Erfindung die Aufteilung von Flüssigkeitsströmen vorzugsweise durch Ultrafiltration und die die Behandlung eines Caesium enthaltenden Stromes durch Ionenaustausch in im wesentlichen einer Stufe vor und verwendet als für Caesium selektives Ionenaustauschermaterial auf einem kugelförmigen, porösen Träger befindliche Komplexe, die aus Di-Ammonium-Kupfer-Hexacyanoferrat $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{II})[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]$ bestehen oder durch eine wenigstens einmalige Beschichtung mit Ammonium-Kupfer-Hexacyanoferrat auf dem Träger erzeugt werden, wobei als an dem Caesium-Ionenaustausch nicht direkt beteiligter Träger ein Anionenaustauscher auf Polystyrolbasis bevorzugt wird. Das Ammonium-Kupfer-Hexacyanoferrat kann herstellungsbedingt geringe Anteile von Kupfer(II)cyanoferrat(II) $\text{Cu}(\text{II})_2[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]$ enthalten.

Bevorzugt werden als Träger Kugeln, Granulate oder ähnliche annähernd kugelförmige kleine Körper mit einem Durchmesser zwischen 0,4 und 1,2 mm. Es wurden Kunststoffkugeln ausgewählt, die infolge ihrer Porosität eine große Oberfläche besaßen und eine hohe Bindungsfähigkeit an der gesamten Oberfläche zu dem Ionenaustauschermaterial aufwiesen. Der gewählte Durchmesser der Kugeln gewährleistet außerdem eine gute Durchströmbarkeit einer Ionenaustauschersäule.

Ein bevorzugtes Trägermaterial ist ein im Handel erhältlicher starkbasischer Anionenaustauscher auf Polystyrolbasis mit quartären Ammoniumgruppen. Dieses Material kann beispielsweise Trimethylammingruppen als bei einem Anionenaustausch aktive Gruppen enthalten. Dieses Trägermaterial war bei durchgeführten Versuchen sehr gut geeignet, Ammonium-Kupfer-Hexacyanoferrat und sich hieraus bildende andere Komplexe anzunehmen und festzuhalten. Eine mehrfache, vorzugsweise dreifache Beschichtung der porösen Kugeln mit dem Caesium-Ionenaustauscher war zweckmäßig, um die hohe Bindungsfähigkeit voll auszunutzen. Es konnte noch nicht geklärt werden, ob die Bindungsfähigkeit auf physikalischen Kräften oder auf einem Anionenaustausch zwischen dem Träger und dem Hexacyanoferrat beruht. Die Synthese der caesium-selektiven Komplexe wird vor dem Einsatz der beschichteten Träger als Cs-Ionenaustauscher erzeugt, und die Bindung bleibt während der Behandlung der zu dekontaminierenden Flüssigkeit bestehen.

Bei der Durchführung des Verfahrens dürfen in den Ionenaustauscher keine Stoffe gelangen, die ihn un-

brauchbar machen. Derartige Stoffe sind vorher vorzugsweise durch eine Filtration von dem Permeat abzutrennen. So wird bei der Dekontaminierung von Molkepulver eine Ultrafiltration eingesetzt, die das Eiweiß in einer Lactose-Salz-Lösung als Retentat zurückhält, während eine nahezu eiweißfreie Lactose-Salz-Lösung dem Ionenaustauscher zugeführt wird. Caesium findet sich in annähernd gleichen Anteilen in Permeat und Retentat. Die eiweißhaltige Lösung wird in einen Mischbehälter oder Batchtank zurückgeführt. Das Permeat wird im Ionenaustauscher von dem enthaltenen Caesium befreit und fließt ebenfalls in den Mischbehälter zurück. Durch die Aufrechterhaltung dieser Kreisläufe für eine gewisse Zeit wird die Radioaktivität der Lösung in dem Mischbehälter auf einen erwünschten niedrigen Wert abgesenkt.

Bei einem durchgeführten Versuch mit einem Tankinhalt von 8900 Litern zu dem ein im Umlaufsystem des Permeats verbliebenes Volumen von 3000 Litern aus der Vorcharge kam, welches nach der Behandlung zurückblieb (Totraumvolumen), wurden von einem Ausgangswert der gesamten Lösung von über 300 Bq/l bereits nach 60 Minuten 160 Bq/l, nach 2 1/2 Stunden 50 Bq/l und nach 4 Stunden 20 Bq/l und nach 5 Stunden unter 10 Bq/l gemessen. Da das Molkepulver zuvor mit Wasser im Verhältnis 1 : 4 aufgelöst wurde, entspricht der Wert von 10 Bq/l Molkepulverlösung etwa einem Wert von 50 Bq/kg Molkepulver-Trockensubstanz. Bei einem Volumenstrom aus dem Batchtank von ca. 8900 l/h wird eine Zykluszeit für die Dekontaminierung mit Hilfe des Ionenaustauschers von etwa 4 bis 5 Stunden für die Erreichung eines Wertes von weniger als 100 Bq/kg in der Trockenmasse für zweckmäßig gehalten, wenn Ammonium-Kupfer-Hexacyanoferrat eingesetzt wird. Die Radioaktivität des aus dem Ionenaustauscher austretenden Permeats war bei dreifach beschichtetem Granulat kleiner als 2 Bq/l. Es wurden mehrere Chargen behandelt. Die Temperatur des Permeats betrug vorzugsweise 60°C im Ionenaustauscher. Eine wesentlich höhere Temperatur muß jedoch wegen der Gefahr einer nachteiligen Beeinflussung von Eiweiß und des kugelförmigen Trägermaterials vermieden werden. Eine Temperatur unter 50°C scheint auch wegen der Gefahr von etwa in dem System auftretenden Verkeimungen unzulässig zu sein.

Obwohl Ammonium-Kupfer-Hexacyanoferrat etwa dieselbe Bindungskapazität für Caesium hat wie das zuvor verwendete Ammonium-Eisen-Hexacyanoferrat wurde festgestellt, daß der Ionenaustausch langsamer vonstatten geht. Es ist daher zweckmäßig, daß das Caesium enthaltende Permeat dem Ionenaustauscher in einer Menge pro Stunde zugeführt wird, die die Reaktionszeit von etwa 12 Minuten beinhaltet und nicht unter 10 Minuten beträgt. Ist die Menge des stündlich zugeführten Permeats kleiner, so werden keine besseren Ergebnisse erzielt. Ist aber die Menge größer als der angegebene Bereich, so kann es vorkommen, daß nicht genügend Caesium abgetrennt wird. Um die Filterporosität des Ionenaustauschermaterials optimal zu halten, wurde die Anströmung von unten über einen speziell konzipierten Filterboden vorgenommen.

In einer Anlage zur Dekontaminierung von Molke wurde eine Ionenaustauschersäule über drei Wochen ohne Auswechseln des Ionenaustauschermaterials im 24-Stundenbetrieb eingesetzt. Am Ende dieser Zeit stieg die Radioaktivität des behandelten Permeats von unter 2 Bq/l auf über 15 Bq/l. Es wurde daher eine zweite Säule nachgeschaltet, in der die restliche Radioaktivi-

tät des Permeats nach der ersten Säule wieder auf einen angestrebten sehr niedrigen Wert reduziert wird. Der Ionenaustauscher in der ersten Säule war jedoch weiterhin aktiv wirksam, ohne daß ein Auswechseln oder eine Regenerierung notwendig wurden. Eine Menge von etwa 20% des Ionenaustauschers in der ersten Säule wurde für die zweite als ausreichend angesehen, um die Gesamtmenge des mit Caesium beladenen Austauschermaterials möglichst klein zu halten.

Alternativ kann an eine Ultrafiltration auch wechselweise eine Austauschersäule, die bereits höher mit Caesium beladen ist, und eine andere, die noch nicht oder nur gering beladen ist, angeschlossen werden. In der ersten Säule erfolgt dann eine Grobdekontamination bis auf etwa 100 Bq/l und in der zweiten eine Feindekontamination bis auf den gewünschten niedrigen Wert. Hierdurch kann das Ionenaustauschermaterial z.B. der ersten Säule nahezu vollständig beladen werden. Dieses Verfahren kann vorteilhaft bei zwei parallelen Linien mit je einer Ultrafiltration und einer Austauschersäule angewendet werden, wenn die Linien so betrieben werden, daß das Permeat wechselweise der einen oder der anderen Säule zugeführt wird, wobei in jeweils der einen Säule die grobe und der anderen die feine Dekontamination erfolgt und erst nach Auswechseln des Ionenaustauschers in der zuletzt für die Grobdekontamination verwendeten Säule die Funktionen der Säulen vertauscht werden.

Obwohl das Ammonium-Kupfer-Hexacyanoferrat auch bei längerer Betriebszeit den pH-Wert der Lösung nicht beeinflußt, ist es selbst empfindlich gegen Schwankungen des pH-Wertes, die beispielsweise durch unterschiedliche Zusammensetzungen des Molkepulvers hervorgerufen werden können. Es wird daher bevorzugt, den Prozeß insbesondere im Ionenaustauscher bei einem pH-Wert im Bereich zwischen 4,8 und 5,2 und möglichst bei 5,0 durchzuführen. Soweit sich Abweichungen einstellen sollten, müssen Korrekturen des pH-Wertes vorgenommen werden.

Es ist insbesondere bei der Anwendung des Verfahrens zur Dekontaminierung von Molkepulver zweckmäßig, die nach der Entfernung des Caesiums aus Permeat und Retentat gebildete Lösung einer Sprühtrocknung zu unterwerfen, um wieder ein lagerungsfähiges Produkt zu erhalten.

Eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens zum Entfernen von radioaktivem Caesium aus Suspensionen, Lösungen oder ähnlichen Flüssigkeiten wird nachstehend anhand der beigefügten schematischen Darstellung der Fig. 1 beschrieben, die als ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel eine Anlage zur Dekontaminierung von Molkepulver zeigt.

Das Molkepulver wird aus einem Silo 6 über einen Wiegebehälter 7 und eine Mischerstrecke 8 in heißem Wasser eingeführt, das aus einer Zuleitung 5 über einen Schlauchfilter 9 das Molkepulver in einen Auflösungsbehälter 12 bringt. Der Behälter 12 ist mit einem langsam laufenden Rührer versehen, der ein Entmischen der Molkepulverlösung während der Maturation verhindert. Die Molkepulverlösung verbleibt etwa 60 Minuten in dem Auflösebehälter 12, bis sich eine ausreichend homogene Lösung gebildet hat. Um die Auflösung zu begünstigen, wird der Behälter beheizt.

Für den Fall der Behandlung anderer Produkte können andere geeignete Einrichtungen zur Vorbereitung oder Auflösung des jeweils zu behandelnden Produktes eingesetzt werden, das danach in Form einer homogenen Flüssigkeit einem dem Auflösebehälter 12 entspre-

chenden Behälter entnommen werden kann.

Der Inhalt des Auflösebehälters 12 wird dann über eine Pasteurierungs- und Temperierungseinrichtung 13 in einen Mischbehälter oder Batchtank 14 geleitet. In der Einrichtung 13 erfolgt die Pasteurisierung durch kurzzeitige Erhitzung auf ca. 85°C und anschließend die Einstellung einer Betriebstemperatur von vorzugsweise 60 bis 65°C für die weitere Behandlung.

Der Batchtank 14 ist mit einem Rührer versehen, der für eine Homogenität der in dem Tank vorhandenen Lösung sorgt. Aus dem Batchtank 14 gelangt die gesamte Lösung zur Ultrafiltration 15. Von hier wird das Retentat direkt in den Batchtank 14 zurückgeführt. Das nahezu eiweißfreie Permeat wird zum Ionenaustauscher 16 geleitet. Die Caesium-Ionen lagern sich am Ionenaustauschermaterial an, und das von Caesium befreite Permeat fließt ebenfalls in den Batchbehälter 14 zurück. Ist die insbesondere auf Cs137 und Cs134 zurückzuführende Radioaktivität ausreichend stark reduziert, wird der Inhalt des Batchtanks 14 über eine Pasteurisierungseinrichtung 20 in einen Übergabehälter 19 geleitet. Aus diesem kann die nicht mehr radioaktive Molkepulverlösung entnommen und zu einer Sprühtrocknung gebracht werden.

Das mit Caesium beladene oder sonst unbrauchbar gewordene Ionenaustauschermaterial wird aus dem Ionenaustauscher 16 in einem geschlossenen System ausgespült und in einem Austragbehälter 17 so konditioniert, daß es in Transportbehälter 18 abgefüllt werden kann.

In der vereinfachten Darstellung sind Pumpen, Ventile und Anschlüsse für die Reinigung der Anlagenteile nicht eingezeichnet. Die Behälter und Rohrleitungen können nach Standards der Lebensmitteltechnik in abgestimmten Verfahrensschritten gereinigt werden. Die Reinigung der Ultrafiltrationsanlage erfolgt mit enthartetem Wasser und geeigneten Reinigungsmitteln in zweckmäßigen Konzentrationen in eigenen Reinigungskreisläufen. Auch die Reinigung des Ionenaustauschers erfolgt getrennt, insbesondere mit weichem Wasser, dem gegebenenfalls ein pH-neutrales Desinfektionsmittel zur Verhinderung bakteriologischer Verunreinigungen zugesetzt sein kann. In der Zeichnung sind ferner die Überwachungsgeräte für Temperaturen, Strahlung usw. nicht eingetragen.

Die an die Pasteurisierungseinrichtung 13 anschließende Linie, insbesondere der Kreislauf durch Batchtank 14, Ultrafiltration 15 und Ionenaustausch 16 wird batchweise betrieben. Um trotzdem eine kontinuierliche Durchströmung von Ultrafiltration und Ionenaustauscher zu erreichen, werden zwei wechselweise zu benutzende Batchtanks 14 vorgesehen. Von diesen ist jeweils der eine im Kreislauf eingeschlossen, während der andere gefüllt oder entleert wird. Die Aufnahmefähigkeit des Ionenaustauschermaterials für Caesium-Ionen ist sehr groß, so daß dieses Material über eine Vielzahl von Zyklen im Ionenaustauscher verbleiben kann.

Nachdem die Ionenaustauschersäule 16 erstmalig von dem Permeat durchflossen wurde, sollte eine Durchströmung der Säule aufrechterhalten bleiben. Bei Betriebsunterbrechungen ist zu diesem Zweck ein Kurzschluß-Kreislauf vorgesehen, der das Permeat zirkulieren läßt und auf der Zeichnung nicht dargestellt ist.

Der Säule kann wenigstens nach längerer Betriebszeit, wenn die Radioaktivität des in der Säule 16 behandelten Permeats einen vorgesehenen niedrigen Wert überschreitet, eine zweite, kleinere Säule 16a im Vollstrom nachgeschaltet werden, in der die restliche Radio-

aktivität herabgesetzt wird. Auf diese Weise können die durch Ionenaustausch zu behandelnde Menge sowie alle übrigen Verfahrensparameter konstant gehalten werden. Auch diese zweite Säule wird ab Beginn ihrer Umschaltung ständig durchströmt und ist in den kurzgeschlossenen Kreislauf für Permeat einbezogen, der betrieben wird, wenn dem Ionenaustauscher 16 kein Permeat über die Ultrafiltration 15 zugeführt wird, weil beispielsweise die Ultrafiltration 15 gereinigt wird.

Da die Zeit eines Zyklus für die Behandlung im Kreislauf durch den Mischbehälter 14 etwa 4 bis 5 Stunden beträgt, ist es vorteilhaft, der Pasteurisierung 13 drei Auflösebehälter 12 vorzuschalten, die wechselweise betrieben werden und an die Pasteurisierung 13 auch drei weitere Linien mit je zwei Batchtanks 14, einer Ultrafiltration 15 und einem Ionenaustauscher 16 anzuschließen. Dies vergleichmäßig die Betriebsbedingungen aller Anlagenteile. Die Kapazität der Komponenten der Anlage wird zweckmäßigerweise so gewählt, daß bei etwa kontinuierlicher Zuführung und Abgabe des Produktes einzelne Anlagenteile zwischenzeitlich gereinigt und überprüft werden können. Ferner wird die Anlage als im Wesentlichen geschlossenes System ausgebildet, aus dem kontaminierte Produktbestandteile nicht entweichen können.

Fig. 2 und 3 zeigen Ultrafiltration und Ionenaustausch in zwei parallelen Linien, die die Batchtanks 14a, b, c, d, die Filter 15b und 15d sowie die Säulen 16b und 16d enthalten, welche wechselweise den Filtern zugeschaltet werden.

In Fig. 2 erfolgt gemäß oberem Teil der schematischen Darstellung eine Grobdekontamination des Permeats aus der Ultrafiltration 15b in der schon stärker beladenen Austauschersäule 16b, wobei das teilweise dekontaminierte Permeat in dem Batchtank 14b zurückfließt. Ist die Aktivität auf 70 bis 150 Bq/l, vorzugsweise auf unter 100 Bq/l reduziert, wird die Filtration 15b mit der Säule 16d, in der bisher nur wenig Caesium angelagert wurde, verbunden (s. Fig. 3), und es erfolgt eine Feindekontamination des Permeats bis auf Werte unter 20 Bq/l, vorzugsweise weniger als 10 Bq/l.

In Fig. 2 ist die Ultrafiltration 15d der anderen Linie zunächst mit der wenig beladenen Säule 16d verbunden, um eine Feindekontamination des zuvor in der Säule 16b (vergl. Fig. 3) grob dekontaminierten Permeats zu erreichen. Ist die Aktivität der Charge aus Batchtank 14d ausreichend reduziert, wird die in Fig. 2 dargestellte Schaltung in die in Fig. 3 dargestellte verändert. Aus Batchtank 14c erfolgt nun eine Grobdekontamination in Säule 16b und das schon grob behandelte Permeat aus Batchtank 14b wird zur Feindekontamination durch Säule 16d geleitet.

Während bei Verwendung von nur einer Säule das Ionenaustauschermaterial mit nicht mehr als etwa 500 Bq/g beladen werden kann, wenn ein Endwert von 20 Bq/l nicht überschritten werden soll, kann durch eine anfängliche Grobdekontamination eine Beladung der hierfür eingesetzten Säule bis etwa 1500 Bq/g erreicht werden, was die Menge des als dekontaminiertes Material zu entsorgenden Ionenaustauschers herabsetzt.

Ist die Säule z.B. 16b für die Grobdekontamination als weitgehend beladen anzusehen, wird der Ionenaustauscher gegen neues Material ausgetauscht. Von nun an wird die Säule 16b zur Feindekontamination und die Säule 16d für die Grobdekontamination eingesetzt. Das Nachfüllen einer Säule und die Vertauschung der Funktionen ist auch erforderlich, wenn die Feindekontamination nicht unter dem erwünschten niedrigen Wert er-

gibt.

Die nur schematisch dargestellte zusätzliche steuerungstechnische Umschaltung der einzelnen Linien ermöglicht ein wechselseitiges Ansteuern der jeweiligen Ionenaustauschersäulen 16, um sowohl eine optimale Ionenaustauschermaterialausnutzung in bezug auf die Cs-Ionenaufnahmefähigkeit zu gewährleisten als auch den zeitabhängigen Ionenaustauschermaterialeinsatz in Bezug auf die Anzahl der Zyklen zu nutzen.

Auch bei drei parallelen Linien können die Ultrafiltrationseinrichtungen wechselweise mit einer der Säulen verbindbar sein, um durch eine abschließende Feindekontamination eine niedrige Aktivität des Produkts zu erreichen und die Menge des dabei kontaminierten Ionenaustauschermaterials zu verringern.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von radioaktivem Caesium aus Suspensionen, Lösungen und ähnlichen Flüssigkeiten, wobei

a) die Flüssigkeit, gegebenenfalls nach Zubereitung aus trockenen Vorprodukten in eine homogene Zusammensetzung gebracht,

b) die Flüssigkeit bezüglich ihrer Temperatur konditioniert und einer Filtration unterworfen wird, nach der das für einen Ionenaustauscher nachteilige Retentat in einen Batchbehälter zurückgeleitet wird,

c) das Caesium enthaltende Permeat einem Ionenaustausch zugeführt wird, in dem sich das Caesium an dem Ionenaustauschermaterial anlagert und von dem das von Caesium befreite Permeat zu dem Retentat in den Batchbehälter zurückgeführt wird,

d) wobei diese Zirkulation solange aufrechterhalten wird, bis die Kontamination der Flüssigkeit in dem Mischbehälter unter einen vorgegebenen Wert gefallen ist,

dadurch gekennzeichnet, daß

e) als Ionenaustauschermaterial durch Beschichtung eines Trägers mit Ammonium-Kupfer-Hexacyanoferrat erzeugte Komplexe verwendet werden,

f) als das in einem am Austausch von Caesium-Ionen unbeteiligten Trägermaterial hochporöse, eine große Oberfläche aufweisende Kugeln aus einem Kunststoff, der eine hohe Bindungsfähigkeit zum Ionenaustauschermaterial aufweist, eingesetzt werden,

g) wobei die Kugeln einen Durchmesser zwischen 0,4 und 1,2 mm besitzen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterial ein starkbasischer Anionenaustauscher auf Polystyrolbasis mit quartären Ammoniumgruppen verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren über eine mehrwöchige Betriebszeit ununterbrochen mit demselben Ionenaustauschermaterial in einer Austauschersäule betrieben wird und daß bei Ansteigen der Radioaktivität des in der Säule behandelten Permeats über einen vorgegebenen niedrigen Wert eine zweite Austauschersäule in Reihe nachgeschaltet wird, in der die restliche Radioaktivität des Permeats reduziert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß von einer Ultrafiltration ausge-

hend im Umlauf zunächst eine Grobdekontamination des Permeats auf einen Wert etwa zwischen 70 und 150 Bq/l in einer bereits stärker mit Caesium beladenen Austauschersäule und danach eine Feindekontamination in einer noch wenig beladenen Austauschersäule auf unter 20 Bq/l erfolgt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Caesium enthaltende Permeat dem Ionenaustauscher in einer Menge pro Stunde zugeführt wird, die eine Reaktionszeit von 10 bis 12 Minuten ergibt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Caesium enthaltende Permeat dem Ionenaustauscher mit einer Temperatur von wenigstens 50°C vorzugsweise bei etwa 60°C zugeführt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens das den Ionenaustauscher durchfließende Permeat auf einen pH-Wert im Bereich von 4,8 bis 5,2 gehalten wird.

8. Anwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 oder 2 bis 7 auf die Dekontaminierung von Molkepulver, wobei das Molkepulver mit Trinkwasser im Verhältnis etwa 1 : 4 aufgelöst wird, als Filtration eine Ultrafiltration eingesetzt wird, bei der das Eiweiß im Retentat zurückgehalten und eine Lactose-Salz-Lösung als Permeat dem Ionenaustausch zugeleitet wird und die nach der Entfernung des Caesium aus Permeat und Retentat gebildete Lösung einer Sprühtrocknung unterworfen wird.

9. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 unter Verwendung von

a) Behältern (12) zur Vorbereitung oder Auflösung des zu behandelnden Produktes,

b) Einrichtungen (13) zum Temperieren und Pasteurisieren der Flüssigkeiten, insbesondere für eine annähernd gleichmäßige Behandlung und Abgabe trotz batchweiser Bearbeitung der zu behandelnden Flüssigkeit,

c) einem Batchtank (14), in den die pasteurisierte Flüssigkeit eingeleitet und in dem während der Dekontamination Permeat und Retentat wieder zusammengeführt werden,

d) eine Ultrafiltrationseinrichtung (15) zur Trennung der Flüssigkeit in Permeat und Retentat,

e) einem Ionenaustauscher (16), der vom Permeat durchflossen wird,

dadurch gekennzeichnet, daß

f) der Ionenaustauscher (16) hochporöse Kugeln aus einem Kunststoff, die mit Ammonium-Kupfer-Hexacyanoferrat und/oder daraus entstehenden Komplexen als für den Austausch der Caesium-Ionen aktivem Ionenaustauschermaterial beschichtet sind, enthält und g) nach der Pasteurisierungs- und Temperiereinrichtung (13) wenigstens eine mit einer Zykluszeit von etwa vier bis fünf Stunden kontinuierlich betreibbarer Linie anschließt, die zwei Batchbehälter (14) umfaßt, von denen jeweils einer in den Kreislauf der Ultrafiltration (15) und dem Ionenaustauscher (16) eingeschaltet ist und der andere gefüllt oder entleert wird.

10. Anlage nach Anspruch 9, dadurch gekennz ich-

net, daß nach einem ersten Ionenaustauscher (16) ein zweiter, kleinerer Ionenaustauscher (16a) bei Bedarf einschaltbar angeordnet ist.

11. Anlage nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens zwei parallele Linien mit je einer Ultrafiltration (15b, 15d) und einem Ionentauscher (16b, 16d) vorhanden und so schaltbar sind, daß die Ultrafiltrationen und die ihnen zugeordneten Batchtanks (14) abwechselnd mit dem einen oder dem anderen Ionentauscher verbindbar sind.

12. Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenaustauscher (16, 16a, 16b, 16d) an einen Kreislauf anschließbar sind, durch den ein Strom von Permeat durch die Austauscher aufrechterhalten werden kann, wenn keine Zufuhr von Permeat aus der Ultrafiltration (15) erfolgt.

13. Anlage nach Anspruch 9, insbesondere für die Behandlung von auflösbaren Pulvern wie Molkepulver, dadurch gekennzeichnet, daß der Pasteurierungs- und Temperierungseinrichtung (13) drei parallel angeordnete Auflösebehälter (12) vorge-schaltet und drei Linien mit Mischbehältern (14), Ultrafiltration (15) und Ionenaustauscher (16) nach-geschaltet sind, die jeweils in unterschiedlichem Be-arbeitungszustand betreibbar sind.

14. Anlage nach einem oder mehreren der Ansprü-che 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß Auflöse-behälter (12) und Batchtank (14) beheizbar und mit Röhreinrichtungen versehen sind.

15. Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 14, da-durch gekennzeichnet, daß sowohl dem Filter (15) als auch dem Ionenaustauscher (16) eigene Reini-gungskreisläufe zugeordnet sind, die unabhängig von Reinigungseinrichtungen für die übrigen An-lagenteile betreibbar sind.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

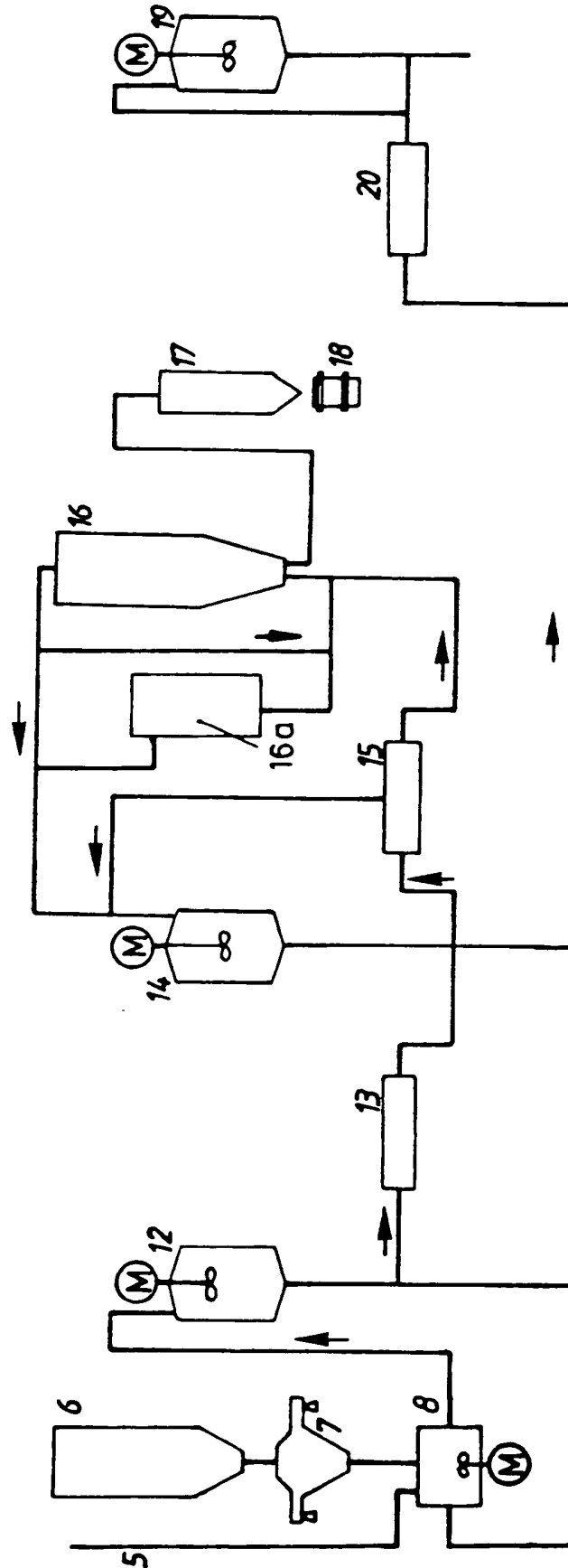


Fig. 1

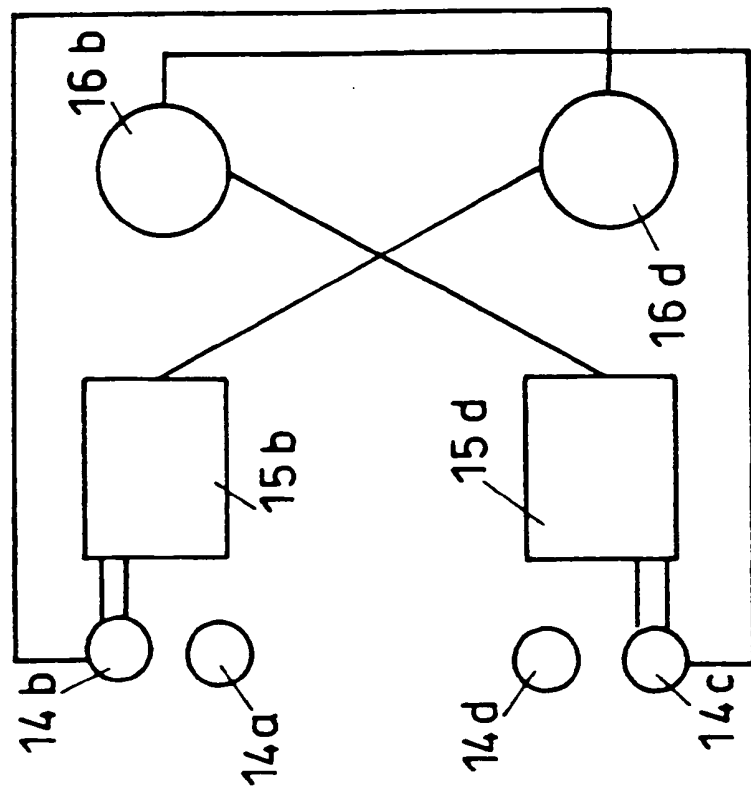


Fig. 3

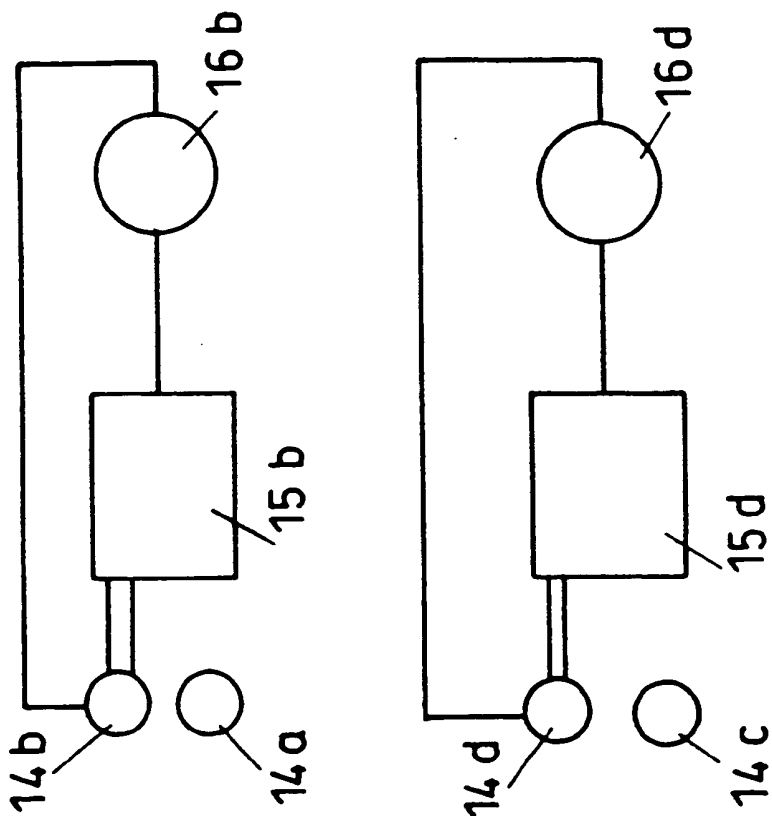


Fig. 2